

【物件名】

刊行物 1 ~ 4 の写し

【添付書類】



刊行物 1

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

<p>(51) Международная классификация изобретения: G02B 5/30, 1/08, B29D 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Номер международной публикации: WO 00/25155 (43) Дата международной публикации: 4 мая 2000 (04.05.00)</p>
<p>(21) Номер международной заявки PCT/RU99/00400 (22) Дата международной подачи: 26 октября 1999 (26.10.99) (30) Данные о приоритете: 98119452 28 октября 1998 (28.10.98) RU (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме (US)): OPTIVA, INC. (US/US); 1670 South Athlens Blvd., Suite 214, San Mateo, CA 94402 (US). (72) Изобретатели и (75) Изобретатели/Заявители (только для (US)): ЛАЗАРЕВ Павел Иванович (RU/RU); 119633 Москва, ул. Новороссийская, д. 12, кв. 160 (RU) [LAZAREV, Pavel Ivanovich, Moscow (RU)]; БОБРОВ Юрий Александрович (RU/RU); 103575 Москва, корп. 906, кв. 128 (RU) [BOBROV, Yuri Alexandrovich, Moscow (RU)]; ИГНАТОВ Леонид Ярославович (RU/RU); 127635 Москва, ул. Ангурская, д. 20, корп. 3, кв. 81 (RU) [IGNATOV, Leonid Yaroslavovich, Moscow (RU)].</p>	<p>(81) Указанные государства: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GR, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), патент АРІРР (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), патент ОАПІ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Опубликовано С отчетом о международном поиске.</p>	
<p>(54) Title: DICHOIC POLARISER AND METHOD FOR MAKING THE SAME (54) Название изобретения: ДИХРОИЧНЫЙ ПОЛЯРИЗАТОР И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ. (57) Abstract The present invention relates to heat-resistant and light-resistant dichroic polarisers that use thin films of dichroic organic substances, mainly dichroic dyes applied on the surface of rigid or flexible substrates in which the molecules of the dichroic organic substance are arranged in the form of a crystalline grid. The purpose of this invention is to widen the spectral range of the polariser operation while improving polarisation characteristics. This dichroic polariser includes a film having a portion at least consisting of a crystalline structure that comprises at least one dichroic organic substance, wherein the molecules or molecule fragments of this substance have a planar morphology. The dichroic substance consists of a dichroic substance having at least one crest on the spectral absorption curve within a spectral range of 400 to 700 nm and/or 200 to 400 nm and 0.7 to 13 μm. The order parameter of the film S is defined by the formula $S = (D_{\perp} - D_{\parallel}) / (D_{\perp} + 2D_{\parallel})$ in which D_{\perp} and D_{\parallel} represent the optical density measured in the polarized light during the perpendicular and parallel orientations, respectively, of the polariser polarisation axis relative to the polarisation plane of an electromagnetic radiation from a spectrometer. This parameter corresponds to at least one crest on the spectral absorption curve within a spectral range of 0.7 to 13 μm, and has a value not exceeding 0.88.</p>		

2

(54) Реферат

Изобретение относится к термостойким и селостойким дихроичным поляризаторам, основанным на тонких пленках дихроичных органических веществ, в частности, органических красителей, нанесенных на поверхность жесткой или гибкой подложки, в которых молекулы дихроичного органического вещества упорядочены в кристаллическую решетку.

Технический результат заключается в расширении спектрального диапазона работы поляризатора при одновременном улучшении его поляризационных характеристик.

Предложенный дихроичный поляризатор содержит пленку, по крайней мере часть которой имеет кристаллическую структуру, содержащую по крайней мере одно дихроичное органическое вещество, молекулы или фрагменты молекул которого имеют плоское строение, в качестве по крайней мере одного дихроичного вещества выбирают дихроичное вещество, имеющее по крайней мере по одному максимуму на спектральной кривой поглощения в спектральных диапазонах 400-700 нм/мкм 200-400 нм и 0,7-13 мкм, причем параметр порядка равен 5, определенный по формуле:

$$S = (D_1 - D_2) / (D_1 + 2D_2),$$

где D_1 и D_2 — оптические плотности, измеренные в поляризованном свете соответственно при перпендикулярной и параллельной ориентации оси поляризации поляризатора относительно плоскости поляризации электромагнитного излучения спектрометра, соответствующий, по крайней мере одному максимуму спектральной кривой поглощения в спектральном диапазоне 0,7-13 мкм, имеет величину не менее 0,88.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AL	Албания	ES	Испания	LS	Лесото	SK	Словакия
AM	Армения	FI	Финляндия	LT	Литва	SN	Сенегал
AT	Австрия	FR	Франция	LU	Люксембург	SZ	Свазиленд
AU	Австралия	GA	Габон	LV	Латвия	TD	Чад
AZ	Азербайджан	GB	Великобритания	MC	Монако	TG	Того
BA	Босния и Герцеговина	GE	Грузия	MD	Республика Молдова	TJ	Таджикистан
BB	Барбадос	GH	Гана	MG	Мадагаскар	TM	Туркменистан
BE	Бельгия	GN	Гвинея	MK	бывшая югославская Республика Македония	TR	Турция
BF	Буркина-Фасо	GR	Греция	ML	Мали	TT	Тринидад и Тобаго
BG	Болгария	HU	Венгрия	MN	Монголия	UA	Украина
BJ	Бенин	IE	Ирландия	MR	Мавритания	UG	Уганда
BR	Бразилия	IL	Израиль	MW	Малави	US	Соединенные Штаты Америки
BY	Беларусь	IS	Исландия	MX	Мексика	UZ	Узбекистан
CA	Канада	IT	Италия	NE	Нигер	VN	Вьетнам
CF	Центрально-Африканская Республика	JP	Япония	NL	Нидерланды	YU	Югославия
CG	Конго	KE	Кения	NO	Норвегия	ZW	Зимбабве
CH	Швейцария	KG	Киргизстан	NZ	Новая Зеландия		
CI	Кот-д'Ивуар	KR	Корейская Народная Демократическая Республика	PL	Польша		
CM	Камерун	KR	Республика Корея	PT	Португалия		
CN	Китай	KZ	Казахстан	RO	Румыния		
CU	Куба	LC	Сент-Люсия	RU	Российская Федерация		
CZ	Чешская Республика	LJ	Лихтенштейн	SD	Судан		
DE	Германия	LK	Шри-Ланка	SE	Швеция		
DK	Дания	LR	Либерия	SG	Сингапур		
EE	Эстония			SI	Словения		

3

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

Дихроичный поляризатор и способ его изготовления

Область техники

- 5 Изобретение относится к термостойким и светостойким дихроичным поляризаторам, основанным на тонких пленках дихроичных органических веществ, в частности, органических красителей, нанесенных на поверхность жесткой или гибкой подложки, в которых молекулы дихроичного органического вещества упорядочены в кристаллическую решетку.
- 10 Предлагаемые дихроичные поляризаторы могут быть использованы там, где предполагаются жесткие условия производства и эксплуатации: в автомобильной промышленности при производстве триплексных лобовых стекол, в осветительной аппаратуре, в производстве стекла для строительства и архитектуры. Они могут быть также использованы в ЖК-дисплеях, которые эксплуатируются при высоких температурах и освещенности.

Предшествующий уровень техники

- Известен дихроичный поляризатор [1], представляющий собой пленку органического полимерного вещества, содержащую дихроичное вещество и имеющую кристаллическую структуру с коэффициентом одноосной ориентации не ниже 70%. Содержание дихроичного вещества в поляризующей пленке составляет 0,1-0,2%, толщина поляризатора составляет 40-170 мкм. Большая толщина поляризатора ограничивает область его применения. В частности, она не позволяет использовать его в качестве внутреннего поляризатора в ЖК индикаторах. Кроме того, такой поляризатор, будучи эффективным в видимой
- 20 области спектра, не позволяет обеспечить высокий дихроизм в ИК области спектра, поскольку плоскости молекул дихроичного вещества не ориентированы друг относительно друга.

- Известен дихроичный поляризатор, который является наиболее близким аналогом предлагаемого дихроичного поляризатора, представляющий собой
- 30 пленку, содержащую по крайней мере одно дихроичное органическое вещество, молекулы или фрагменты молекул которого имеют плоское строение, и

44

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

состоящую не менее чем на 70% из дихроичного вещества. Молекулы образуют ориентационно упорядоченные ансамбли, в которых плоскости молекул и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода ориентированы перпендикулярно или почти перпендикулярно к оси макроскопической ориентации поляризующей пленки [2].

Недостатком такого дихроичного поляризатора является наличие линейных нитевидных агрегатов, характеризующихся слабой корреляцией между ориентацией дипольных моментов молекул, находящихся в разных линейных агрегатах. Это не позволяет существенно улучшить оптические характеристики поляризатора. Кроме того, наличие отдельных агрегатов не позволяет обеспечить достаточную степень однородности по всей поверхности пленки поляризатора в процессе изготовления.

Известен способ изготовления дихроичного поляризатора, являющийся наиболее близким аналогом предлагаемого способа, включающий нанесение на поверхность подложки жидкокристаллического раствора органического красителя, наложение ориентирующего воздействия и последующую сушку при температуре 20-80°C [2].

Недостатком указанного способа является то, что он не обеспечивает ориентацию молекул органического красителя с высокой степенью, и, следовательно, не позволяет существенно улучшить оптические характеристики поляризатора.

Раскрытие изобретения

Задачей изобретения является улучшение эксплуатационных характеристик поляризатора. При этом технический результат заключается в расширении спектрального диапазона работы поляризатора при одновременном улучшении его поляризационных характеристик.

Сущность изобретения заключается в том, что в предлагаемом дихроичном поляризаторе, содержащем пленку, содержащую по крайней мере одно дихроичное органическое вещество, молекулы или фрагменты молекул которого имеют плоское строение, по крайней мере часть пленки имеет кристаллическую структуру, при этом в качестве по крайней мере одного дихроичного

5

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

вещества выбрано дихроичное вещество, имеющее по крайней мере по одному максимуму на спектральной кривой поглощения в спектральных диапазонах 400-700 нм и/или 200-400 нм и 0,7-13 мкм, причем параметр порядка пленки S , определенный по формуле:

5 $S = (D_{\perp} - D_{\parallel}) / (D_{\perp} + 2D_{\parallel})$,

где D_{\perp} и D_{\parallel} оптическая плотность, измеренная в поляризованном свете соответственно при перпендикулярной и параллельной ориентации оси поляризации поляризатора относительно плоскости поляризации электромагнитного излучения спектрометра,

- 10 соответствующий по крайней мере одному максимуму спектральной кривой поглощения в спектральном диапазоне 0,7-13 мкм, имеет величину не менее 0,8. В некоторых случаях параметр порядка имеет величину не менее 0,85. В некоторых случаях параметр порядка имеет величину не менее 0,88.

- При этом, когда плоскости всех молекул строго параллельны друг другу,
15 ось поляризации поляризатора направлена перпендикулярно плоскостям молекул. Но так как практически всегда имеет место разброс угловых параметров ориентации плоскостей молекул, направление оси поляризации может быть определено как направление, соответствующее максимальному значению интенсивности потока электромагнитного излучения, прошедшего через
20 пленку, или, что фактически то же самое, максимальному коэффициенту пропускания, определенного при повороте плоскости поляризации линейно поляризованного электромагнитного излучения, падающего на пленку нормально к ее поверхности. Такое определение оси поляризации позволяет не учитывать разброс углов ориентации дипольных моментов отдельных молекул. И
25 далее термин "ось поляризации" используется именно в таком значении.

- Поляризатор может не поглощать в видимой области спектра. В том случае, если в качестве по крайней мере одного дихроичного вещества выбрано дихроичное вещество, имеющее по крайней мере по одному максимуму на спектральной кривой поглощения в спектральных диапазонах 200-400 нм и
30 0,7-13 мкм, целесообразно, чтобы параметр порядка для длины волны, соответствующей по крайней мере одному максимуму на спектральной кривой

6

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

поглощения в спектральном диапазоне 200-400 нм, составлял не менее 0,6. В некоторых случаях он может составлять не менее 0,75.

- В случаях, когда имеет место по крайней мере один максимум на спектральной кривой поглощения в спектральном диапазоне 400-700 нм, то целесообразно, чтобы соответствующий параметр порядка составлял не менее 0,8.
- 5 В некоторых случаях параметр порядка может составлять не менее 0,85.

- Кристаллическая структура по крайней мере части пленки представляет собой трехмерную кристаллическую решетку, образованную молекулами по крайней мере одного дихроичного органического вещества. В оптимальных
- 10 условиях изготовления возможно получение кристаллической структуры по всей поверхности пленки. При наличии дефектов нанесения по крайней мере часть пленки имеет кристаллическую структуру. Совершенство такой кристаллической структуры может быть оценено экспериментально по электронограммам по угловому размытию меридианальных рефлексов α , соответствующих плоскостям, параллельным оси поляризации ([3], стр.310):
- 15

Причем для предлагаемых поляризаторов угловое размытие меридианального рефлекса, определенное из электронограммы при нормальном падении пучка электронов к поверхности поляризатора, составляет не более 18° .

- Кристаллическая решетка может иметь триклинную или моноклинную, или
- 20 ромбическую симметрию.

Параметр кристаллической решетки b в направлении, параллельном оси поляризации, определенный из электронограммы, в некоторых случаях равен толщине молекулы дихроичного органического вещества $3,2-3,7 \text{ \AA}$, в некоторых случаях он равен удвоенной толщине молекулы $6,4-7,4 \text{ \AA}$.

- 25 Пленка может иметь толщину 0,1-3,0 мкм, или, наиболее предпочтительно, 0,2-2,0 мкм.

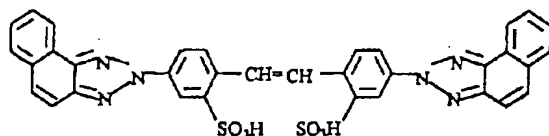
- В качестве дихроичных органических веществ могут использоваться органические вещества, имеющие максимум спектральной полосы поглощения в диапазонах 400-700 нм (видимая область), и/или 200-400 нм (ближняя УФ-область) и 0,7-13 мкм (ближняя и средняя ИК-область).
- 30

Так, например, в качестве дихроичных органических веществ, имеющих

WO 00/25155

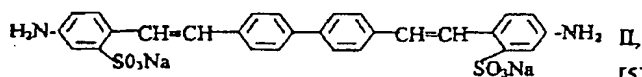
PCT/RU99/00400

максимумы полос поглощения в диапазонах 0,7-13 мкм и 200-400 нм, могут быть использованы флуоресцентные отбеливатели, например (но не ограничены этими веществами):



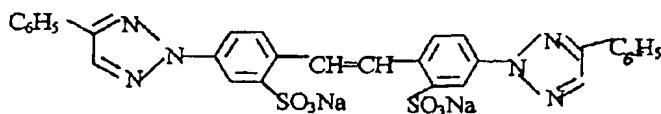
I
[4], стр. 549

или



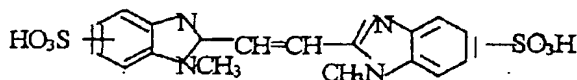
II,
[5], стр.341,

или



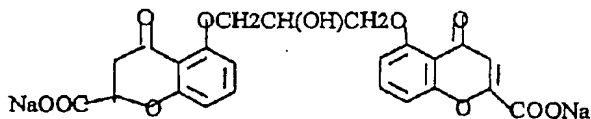
III,
[5], стр.355,

или



IV,
[5], стр.394,

а также другие бесцветные органические вещества, например, динатрий-
25 хромоглихат [6].



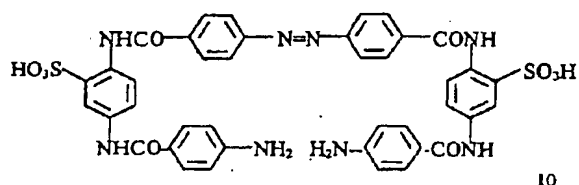
В качестве дихроичных органических веществ, поглощающих в спек-

8

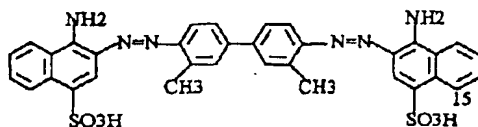
WO 00/25155

PCT/RU99/00400

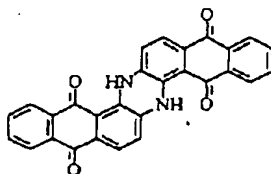
тральном диапазоне 400-700 нм и одновременно поглощающих в диапазонах 200-400 нм и 0.7-13 мкм могут быть выбраны органические красители следующих классов (но не ограничены этими классами): азокрасители, такие как "прямой диазо-желтый светопрочный О"[4, стр.355],



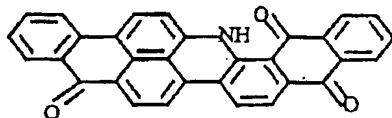
или бензопурпурин-4Б [4, стр.397]



а также полициклические красители, в частности продукты сульфирования красителей "индантрон"[4, стр.485],



25 или краситель "кубовый темно-зеленый Ж" [4, стр.252],

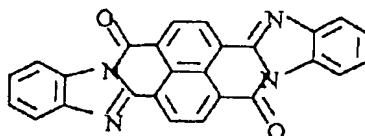
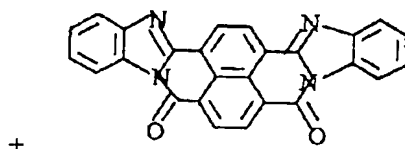


9

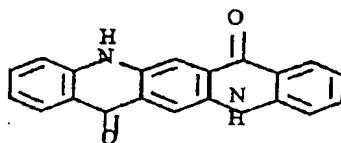
WO 00/25155

PCT/RU99/00400

или кубовый алый 2Ж" (смесь цис- и транс-изомеров и разделенные изомеры)
[4, стр. 512],



15 или хинакридона [4, стр. 197],



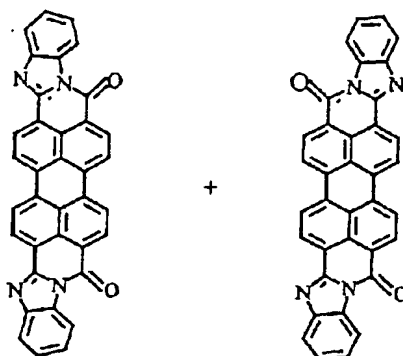
20

или дибензимидазольного производного перилантратетракарбоновой кислоты
(бисбезимидазо [2,1-a:1'2'-b']антра[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']днизохиолин-6,11-
диона) [4, кр.52, стр. 518] (смесь цис- и транс- изомеров).

10

WO 00/25155

PCT/RU99/00400



Продукты сульфирования могут быть использованы как в виде свободных сульфокислот, так и в виде солей с одновалентными катионами, в частности, с катионами щелочных металлов или катионом аммония.

15 Названные дихроичные органические вещества образуют в растворах жидкие кристаллы при концентрации раствора 4-30%. Жидкокристаллический раствор с указанной концентрацией может быть получен, например, при растворении сухого вещества в растворителе при температуре 20-100°C и последующем охлаждении до комнатной температуры.

20 Технический результат достигается также за счет того, что в способе изготовления дихроичного поляризатора, включающем нанесение на поверхность подложки пленки, содержащей по крайней мере одно дихроичное органическое вещество, молекулы которого или фрагменты молекул которого имеют плоское строение, и наложении на нее ориентирующего воздействия, условия нанесения пленки и вид, и величину ориентирующего воздействия выбирают

25 таким образом, чтобы параметр порядка, соответствующий по крайней мере одному максимуму поглощения в спектральном диапазоне 0,7-13 мкм, имел величину не менее 0,8.

В некоторых случаях нанесение пленки осуществляют путем нанесения на поверхность подложки пленки жидкокристаллического раствора дихроичного

30 органического вещества и ее сушки после наложения ориентирующего воздействия при температуре выше 0°C и ниже 20°C и относительной влажности

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

70-90%. В некоторых случаях сушку пленки осуществляют при температуре от 5°C до 15°C и относительной влажности 75-80%. В некоторых случаях ориентирующее воздействие накладывают одновременно с нанесением пленки жидкокристаллического раствора дихроичного органического вещества.

- 5 Поглощение в ИК области у дихроичных органических веществ, имеющих плоское строение молекул или их фрагментов, обусловлено колебаниями в плоскости молекул. Например, плоскостное деформационное колебание C=C-H обеспечивает наличие максимума спектральной кривой поглощения при 1282-1286 см⁻¹ (7,78-7,80 мкм). Однако дихроизм поглощения может наблюдаться только в случае, когда имеет место упорядоченность расположения
- 10 плоскостей молекул органического вещества. Из всех состояний вещества именно кристаллической структуре свойственна наиболее строгая упорядоченность в расположении молекул. Однако молекулы органического вещества обычно обладают низкой симметрией, которая соответствует точечной группе
- 15 низшей категории. Поэтому группа симметрии кристаллической решетки, в которую могут упорядочиваться молекулы органического вещества, может относиться к одному из типов низшей сингонии: триклинной, моноклинной или ромбической. При этом структурной единицей кристаллической решетки являются отдельные молекулы, а не линейные ансамбли, которые при реализации предлагаемого способа "исчезают" (перестраиваются) в ходе кристаллизации. Наличие такой кристаллической решетки обеспечивает более однородную структуру пленки поляризатора. Для обеспечения высокой поляризующей способности поляризатора помимо наличия кристаллической упорядоченности необходимо обеспечить параллельную ориентацию плоскостей молекул
- 20 относительно хотя бы одной из кристаллографических осей и, соответственно, друг относительно друга. Выполнение этого условия обеспечивает наличие дихроизма в ИК-области. Причем, чем меньше отклонение плоскостей молекул от параллельности, тем выше параметр порядка в ИК-области. Указанное свойство позволяет создать высококачественные дихроичные поляризаторы для средней ИК-области. С другой стороны, при обеспечении высокой степени упорядоченности плоскостей молекул уменьшается угловой разброс
- 25
- 30

12

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

дипольных моментов электронных переходов молекул дихроичного органического вещества, что приводит к улучшению поляризационных характеристик и в других спектральных областях. Таким образом, одновременно поляризатор может иметь большой дихронизм в видимой области спектра 400-700 нм и/или в ближней УФ-области 200-400 нм.

Экспериментально параллельная упаковка молекул вещества подтверждается наличием в электронограмме рефлексов, соответствующих межплоскостному расстоянию, равному толщине (или удвоенной толщине) одной молекулы (примерно $3,2-3,7 \text{ \AA}$ или $6,4-7,4 \text{ \AA}$).

Толщина предлагаемых поляризаторов, изготовленных в виде кристаллически упорядоченных пленок органических веществ, необходимая для обеспечения оптимальных оптических характеристик поляризатора, составляет, как правило, 0,1-3,0 мкм, а в некоторых случаях 0,2-2,0 мкм. Такая толщина поляризатора улучшает его эксплуатационные характеристики, в частности, улучшает углы обзора при использовании в ЖК дисплеях.

Описанная тонкая кристаллически упорядоченная пленка органического вещества может быть изготовлена различными способами, включающими нанесение пленки дихроичного органического вещества на подложку и ориентирующее воздействие на нее, в частности:

- при кристаллизации на поверхности подложки из раствора или при возгонке в вакууме, при этом ориентирование органического вещества в процессе кристаллизации может быть осуществлено, например, под действием электромагнитных полей или под действием анизотропии подложки, на которой проводят кристаллизацию,
- при электролитическом осаждении органического анионного вещества на анизотропной поверхности подложки, служащей анодом,
- при механическом ориентировании на поверхности подложки жидкокристаллического раствора органического вещества и последующей сушке при условиях, вызывающих упорядоченную кристаллизацию органического вещества и другими методами. Существенным является то, что необходимо подобрать условия нанесения пленки, т.е., например, используемое дихроичное

13

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

органическое вещество, способ нанесения, концентрацию раствора, состояние поверхности подложки, режим сушки и т.п., а также вид и величину ориентирующего воздействия, т.е., например, электрическое или магнитное поле, механическое ориентирование и т.п., чтобы параметр порядка, соответствующий

5 по крайней мере одному максимуму поглощения в спектральном диапазоне 0,7-13 мкм, имел величину не менее 0,8. При этом молекулы дихроичного органического вещества могут быть упакованы в кристаллическую решетку и при этом размытие меридианального рефлекса, определенное из электронограммы, может составлять не более 18° .

- 10 Нами экспериментально установлено, что в случае механического ориентирования жидкокристаллического раствора дихроичного органического вещества на поверхности подложки и последующей сушке пленки раствора при замедлении скорости сушки, а именно, при понижении температуры сушки до $0^\circ < t < 20^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха 70-80%, и предпочтительнее до $5^\circ\text{C} < t < 15^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха 75-80% происходит уменьшение углового разброса параметров ориентации плоскостей молекул, повышается совершенство кристаллической решетки и ее однородность по поверхности формируемого поляризатора.
- 15

- Такой упорядоченной кристаллизации наряду с замедлением скорости сушки, способствует то, что изначально вещество в жидкокристаллическом растворе находится в высокоупорядоченном состоянии. Как уже отмечалось выше, структурной единицей таких жидкокристаллических растворов являются высокоорганизованные ансамбли линейной формы, в которых молекулы органического вещества расположены своими плоскостями приблизительно
- 20 перпендикулярно оси ансамблей. При механическом ориентировании ЖК раствора дихроичного органического вещества на поверхности подложки происходит упорядочивание молекулярных ансамблей вдоль направления механического ориентирования, так, что молекулы вещества преимущественно ориентированы перпендикулярно направлению ориентирования. Таким образом
- 25
- 30 облегчается встраивание молекул органического вещества в кристаллическую решетку в ходе последующего испарения растворителя из ЖК раствора. При

14

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

этом структурной единицей кристаллической решетки являются отдельные молекулы вещества, а не линейные ансамбли, которые "исчезают" в ходе кристаллизации.

Предлагаемый поляризатор может быть изготовлен на жесткой плоской или сферической, или цилиндрической, прозрачной или отражающей поверхности, в частности, на неорганическом стекле, или на полупроводниковых материалах, или на металлической поверхности. При формировании поляризатора на поверхности оптически прозрачной полимерной пленки (полиэтилентерефталата, или полиметилметакрилата, или триацетилцеллюлозы и др.) могут быть получены гибкие поляризаторы.

Для перевода поляризаторов в водонерастворимое состояние они могут быть обработаны растворами двух- или трехвалентных металлов. Кристаллическая структура и параметры поляризаторов при этом не изменяются.

Поверх полученного поляризующего покрытия можно наносить либо защитный прозрачный лаковый, либо клеевой слой, с помощью которого предлагаемый поляризатор может быть наклеен на любую поверхность.

Варианты осуществления изобретения

Пример 1.

В колбу при перемешивании загружают 8,5 г свободного от неорганических солей продукта сульфирования индантрона, 0,2 г тритона-X-100, 0,5 г ПЭГ 3000 и 90,8 г дистиллированной воды, перемешивают при 70°C в течение 1 часа до полного перехода красителя в раствор и охлаждают до комнатной температуры.

0,5 мл полученного ЖК раствора наносят на стеклянную пластину размером 10*10 см² в виде полоски на расстоянии 2 см от края пластины. Пластины закрепляют на прямолинейно двигающемся столике. Невращающийся валик с диаметром 2 см прижимают к пластине. Толщину формируемого слоя раствора красителя задают двумя прокладками, которые закрепляют на расстоянии 8 см на валике. Столик с закрепленной пластиной двигают со скоростью 10 см/сек. Пленку сушат при температуре 6-8°C и относительной влажности 75-80%.

15

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

Толщина полученной пленки красителя, определенная интерференционным методом на интерференционном микроскопе "Interfako" (Karl Zeiss) равна 0,35 мкм.

- Поляризационные спектры пропускания тонких кристаллически упорядоченных пленок красителей снимали на спектрофотометре "Hitachi EPS-033", оснащенном поляризатором. В качестве поляризатора использован пленочный иодный поляризатор с поляризационной эффективностью 99,9% при пропускании 40,0%. Измеряли оптическое поглощение одиночного поляризатора при ориентации оси поляризации измеряемого поляризатора параллельно (D_{\parallel}) и перпендикулярно (D_{\perp}) плоскости поляризации излучения спектрофотометра. В окно сравнения помещали образец подложки. Расчет параметра порядка S проводили для максимума спектральной кривой поглощения при 650 нм:

$$S = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + 2D_{\perp})$$

- Для описанного поляризатора получено значение $S=0,885$.

- ИК спектры измеряли на спектрометре Michelson 100 (Bomen) в спектральном диапазоне $500-5000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} в комнатной атмосфере. Спектры измеряли методом пропускания при нормальном падении излучения на поверхность пленки красителя. В качестве подложки использовали пластины из CaF_2 . В качестве референтной использовали чистую пластину CaF_2 . Поглощение (оптическую плотность) (D) образца рассчитывали по формуле $D = -\lg(T_1/T_0)$, где T_1 - пропускание образца с красителем, T_0 - пропускание соответствующего референтного образца без красителя. Для измерения спектров пленочных образцов в канал спектрометра помещалось специальное устройство с поворотной платформой, на которой был жестко закреплен держатель образцов. Конструкция этого устройства позволяла размещать подложку с пленкой красителя перпендикулярно к оси пучка ИК излучения и поворачивать образец в этой плоскости вокруг оси пучка на заданный угол. Погрешность в определении угла поворота не превышала 0,5 градуса. Поляризационные измерения пленок красителей проводили с использованием стандартного ИК поляризатора в виде Al - решетки на окне из KRS5 со степенью поляриза-

16

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

ции излучения не хуже 0,98. Для полосы с максимумом при 1282-1284 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям групп CCH в молекулах красителя, измеренное значение параметра порядка составило 0,890, при переводе в водонерастворимую Ва- форму $S=0,887$.

- 5 Электронограммы пленок дихроичных органических веществ снимали с усреднением по 4-5 образцам на электронном микроскопе МИР-12 и прописывали на модернизированном микрофотометре МФ-2. Образцы готовили, отделяя пленку красителя с поверхности подложки в толуоле в виде пластинок. Затем эти пластинки вылавливали на предварительно протравленные в азотной кислоте и промытые в ацетоне и дистиллированной воде опорные сетки, и пленки закрепляли в вакууме углем.

- 10 Периоды идентичности, соответствующие дифракционным максимумам на электронограммах, определялись по градуировочному графику для TiCl_3 (малые периоды) и рассчитывались по формуле Вульфа-Брегга с учетом длины волны 0,0418 Å и расстояния объект-фотопластинка 803 мм (большие периоды). Картина оптической дифракции (результат оптического обращения электронограммы) свидетельствует в пользу того, что имеется регулярная система плоскостей, равноотстоящих друг от друга по оси, совпадающей с осью поляризации. При анализе геометрии электронограммы по трехмерному варианту в рамках моноклинной сингонии получены следующие параметры кристаллической решетки:

20 $a=22\text{Å}$, $b=6,7\text{Å}$, $c=34\text{Å}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=120^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, угловое размытие меридианального рефлекса α составило $16,1^\circ$.

Примеры 2-10.

- 25 В таблице 1 приведены параметры, измеренные для дихроичных поляризаторов, изготовленных согласно предлагаемому изобретению.

- Из приведенных параметров видно, что поляризаторы, изготовленные в соответствии с предлагаемыми изобретениями в виде тонкой кристаллически упорядоченной пленки дихроичного органического вещества, обеспечивают как расширение спектрального диапазона использования предлагаемых поляризаторов, так и их высокие поляризационные параметры.

17

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

15

Таблица 1. Параметры полнризаторов

Пример	Дихроичное вещество	Толщина полнризатора	Параметр полнризатора			Размытие меридианально-го рефлекса (град.)
			ИК (7,8 мкм)	Видимая область ($\lambda_{\text{мкм}}$)	УФ ($\lambda_{\text{нм}}$)	
Пример 1	Сульфированный "индентрон"	0,35 мкм	0,90	645 нм: 0,887	320 нм 0,70	15,8
Пример 2	Сульфированный "кубовый алый 2Ж"	0,7 мкм	0,885	470 нм: 0,864	345 нм 0,72	16,1
Пример 3	Смесь сульфированных красителей "индентрон", "кубового алого 2Ж", "кубового фиолетового перилевого"	1,2 мкм	0,94	550 нм: 0,864	325 нм 0,65	11,6
Пример 4	Оптический отбеливатель №IV	2,0 мкм	0,875		365 нм: 0,86	16,8
Пример 5	Краситель "прямой диано-желтый светопрозрачный O"	0,3 мкм	0,89	405 нм: 0,88	350 нм: 0,856	15,8
Пример 6	Смесь сульфированного "индентрона" и прямого диано-желтого светопрозрачного O"	1,0 мкм	0,88	650 нм: 0,86	350 нм: 0,85	16,4

18

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

Источники информации, использованные при составлении заявки

1. GB 2162790A, 12.02.86,
- 5 2. PCT WO 94/28073, 08.12.94 (PCT/US94/05493)
3. Б.К.Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., Изд-во АН СССР, 1963
4. Б.И.Степанов. Введение в химию органических красителей. М., "Химия", 1984.
- 10 5. Венкатараман К. "Химия синтетических красителей", Л. "Химия", т.6, 1977
6. Goldfarb, D., Labes, M.M., Luz, Z., Pourko, R., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 87, p.259 (1982)

19

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

Формула изобретения

1. Дихроичный поляризатор, содержащий пленку, содержащую по крайней мере одно дихроичное органическое вещество, молекулы или фрагменты молекул которого имеют плоское строение, отличающийся тем, что по крайней мере часть пленки имеет кристаллическую структуру, при этом в качестве по крайней мере одного дихроичного вещества выбрано дихроичное вещество, имеющее по крайней мере по одному максимуму спектральной кривой поглощения в спектральных диапазонах 400-700 нм и/или 200-400 нм и 0,7-13 мкм, причем параметр порядка пленки S , определенный по формуле:

$$S = (D_{\perp} - D_{\parallel}) / (D_{\perp} + 2D_{\parallel}),$$

- где D_{\perp} и D_{\parallel} оптическая плотность, измеренная в поляризованном свете соответственно при перпендикулярной и параллельной ориентации оси поляризации поляризатора относительно плоскости поляризации электромагнитного излучения спектрометра,

соответствующий по крайней мере одному максимуму на спектральной кривой поглощения в спектральном диапазоне 0,7-13 мкм, имеет величину не менее 0,8.

2. Дихроичный поляризатор по п. 1, отличающийся тем, что параметр порядка имеет величину не менее 0,88.

3. Дихроичный поляризатор по любому из п.п. 1 или 2, отличающийся тем, что кристаллическая структура по крайней мере части пленки представляет собой трехмерную кристаллическую решетку, образованную молекулами по крайней мере одного дихроичного органического вещества, причем угловое размытие меридианального рефлекса, определенное из электронограммы пленки при нормальном падении пучка электронов к поверхности поляризатора составляет не более 18° .

4. Дихроичный поляризатор по п.3, отличающийся тем, что параметр кристаллической решетки b в направлении, параллельном оси поляризации, определен из электронограммы, составляет $3,2-3,7 \text{ \AA}$.

5. Дихроичный поляризатор по п.3, отличающийся тем, что параметр кри-

20

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

сталлической решетки b в направлении, параллельном оси поляризации, определенный из электронограммы, составляет 6,4-7,4°.

6. Дихроичный поляризатор по любому из п.п. 1-5, отличающийся тем, что пленка органического вещества имеет толщину 0,1-3,0 мкм.

5 7. Дихроичный поляризатор по п.6, отличающийся тем, что пленка органического вещества имеет толщину 0,2-2,0 мкм.

8. Дихроичный поляризатор по любому из п.п.1-7, отличающийся тем, что параметр порядка для длины волны, соответствующей по крайней мере одному максимуму спектральной кривой поглощения в спектральном диапазоне
10 200-400 нм, составляет не менее 0,6.

9. Дихроичный поляризатор по п. 8, отличающийся тем, что параметр порядка составляет не менее 0,75.

10. Дихроичный поляризатор по п.п.8 или 9, отличающийся тем, что органическое вещество выбирают из класса флуоресцентных отбеливателей.

15 11. Дихроичный поляризатор по п.п.8 или 9, отличающийся тем, что параметр порядка для длины волны, соответствующей по крайней мере одному максимуму спектральной кривой поглощения в спектральном диапазоне 400-700 нм, составляет не менее 0,8.

12. Дихроичный поляризатор по п.11, отличающийся тем, что параметр порядка составляет не менее 0,85.

13. Дихроичный поляризатор по п.п.11 или 12, отличающийся тем, что дихроичное органическое вещество выбирают из класса азокрасителей.

14. Дихроичный поляризатор по п.п.11 или 12, отличающийся тем, что органическое дихроичное вещество выбирают из класса полициклических красителей.
25

15. Дихроичный поляризатор по п.14, отличающийся тем, что полициклический краситель выбирают из продуктов сульфирования индантрона или кубового темно-зеленого Ж, или кубового алого 2Ж, или дибензимидазольного производного перилентетракарбоновой кислоты, или хинакридона.

30 16. Дихроичный поляризатор по п.14, отличающийся тем, что органическое вещество представляет собой смесь продуктов сульфирования индантрона,

21

WO 00/25155

PCT/RU99/00400

“кубового алого 2Ж” и дибензимидазольного производного перилентетракарбоновой кислоты.

17. Способ изготовления дихроичного поляризатора, включающий нанесение на поверхность подложки пленки, содержащей по крайней мере одно дихроичное органическое вещество, молекулы которого или фрагменты молекул которого имеют плоское строение, наложение на нее ориентирующего воздействия и сушку, отличающийся тем, что условия нанесения пленки и вид, и величину ориентирующего воздействия выбирают таким образом, чтобы параметр порядка, соответствующий по крайней мере одному максимуму поглощения в спектральном диапазоне 0,7-13 мкм, имел величину не менее 0,8.
18. Способ по п.17 отличающийся тем, что нанесение пленки осуществляют путем нанесения на поверхность подложки пленки жидкокристаллического раствора дихроичного органического вещества и ее сушки при температуре выше 0°C и ниже 20°C и относительной влажности 70-80%.
19. Способ по п.17, отличающийся тем, что сушку пленки жидкокристаллического раствора дихроичного органического вещества осуществляют при температуре от 5°C до 15°C и относительной влажности 75-80%.
20. Способ по п.п.18 или 19, отличающийся тем, что ориентирующее воздействие накладывают одновременно с нанесением пленки жидкокристаллического раствора.

22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/RU 99/00400A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER⁶:

IPC 7: G02B 5/30, 1/08, B29D 11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC6

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7: G02B 1/08, 5/00, 5/30, 27/28, B29D 7/00, 7/01, 11/00, C09B 31/47

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94/28073 A1 (RUSSIAN TECHNOLOGY GROUP) 8 December 1994 (08.12.94), the abstract, the claims.	1-20
A	GB 2162790 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS INCORPORATED) 12 February 1986 (12.02.86), the abstract, the claims.	1-20
A	WO 97/21123 A1 (POLAROID CORPORATION) 12 June 1997 (12.06.97), the abstract, the claims	1-20
A	EP 0198082 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INCORPORATED) 22 October 1986 (22.10.86), the abstract, the claims	1-20
A	SU 1778731 A1 (MOSKOVSKOE NAUCHNO-PROIZVODSTVENNOE OBIEDINENIE "NIOPIK"), 30 November 1992 (30.11.92).	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January 2000 (17.01.00)Date of mailing of the international search report
3 February 2000 (03.02.00)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

23

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 99/00400

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

G02B 5/30, 1/08, B29D 11/00

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный максимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

G02B 1/08, 5/00, 5/30, 27/28, B29D 7/00, 7/01, 11/00, C09B 31/147

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использованная при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	WO 94/28073 A1 (RUSSIAN TECHNOLOGY GROUP) 8 December 1994, реферат, формула	1-20
A	GB 2162790 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS INCORPORATED) 12 Feb. 1986, реферат, формула	1-20
A	WO 97/21123 A1 (POLAROID CORPORATION) 12 June 1997, реферат, формула	1-20
A	EP 0198082 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INCORPORATED) 22.10.86, реферат, формула	1-20
A	SU 1778731 A1 (МОСКОВСКОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "НИОПНХ") 30.11.92	1-20

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории особых документов:

A документ, определяющий общий уровень техники

E более ранний документ, не опубликованный на дату

международной подачи на патент

O документ, относящийся к устройству раскрытию, выводу

рекламы и т.д.

P документ, опубликованный во время международной по-

дачи, но после даты изобретения

и т.д.

T более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и применимый для понимания изобретения

X документ, вышедший наиболее близко относящийся к предмету

поиска, порождавший новизну и изобретельский уровень

Y документ, порождавший изобретельский уровень в соче-

тении с одним или несколькими документами той же

категории

A документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 17 января 2000 (17.01.2000)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 3 февраля 2000 (03.02.2000)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Федеральный институт промышленной

собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Е. Андрейченко

Телефон №: (095)240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)